

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 029 003**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.12.84

(51)

Int. Cl.³: **D 06 L 3/12, C 07 F 9/09**

(21)

Anmeldenummer: **80810324.6**

(22)

Anmeldetag: **27.10.80**

(54)

Salze kationischer Aufheller, deren Herstellung und deren Verwendung auf organischen Materialien sowie deren konzentrierte wässrige Lösungen.

(53)

Priorität: **01.11.79 CH 9808/79**

(73)

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Postfach,
CH-4002 Basel (CH)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.81 Patentblatt 81/20

(72)

Erfinder: **Meyer, Hans Rudolf, Dr., Bollwerkstrasse 102,
CH-4102 Binningen (CH)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

(54)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(56)

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 001 620
AU - D - 2 294 367
FR - A - 2 012 196
FR - A - 2 111 451
FR - A - 2 318 910
GB - A - 1 351 489

EP O 029 003 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

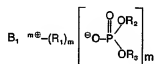
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische optische Aufheller, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien sowie konzentrierte wässrige Lösungen der optischen Aufheller.

Es ist in der Literatur eine grössere Zahl kationischer Aufheller bekannt, die bei Raumtemperatur in Wasser nur beschränkt löslich sind. Solche Aufheller sind quaternierte Ammoniumsalze basischer Aufheller, die z.B. in den Patentschriften beschrieben sind, welche meist auch die basischen Aufheller selbst umfassen. Solche Verbindungen entsprechen dem weiter unten angegebenen Aufhellerteil B.

Aus der FR-A-2 111 451 sind auch 1,3-Diphenylpyrazoline mit einer quaternären Ammoniumgruppe bekannt, die, falls die Ammoniumgruppe eine unsubstituierte oder substituierte Hydroxylalkylgruppe aufweist, in Wasser und in organischen polaren Lösungsmitteln eine erhöhte Löslichkeit zeigen.

Die Erfindung betrifft nun neue kationische Aufheller der Formel



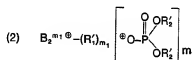
worin B, ein Aufteiler aus der Gruppe der 2-Furyl-benzimidazole, 2-Azoly-benzimidazole, 2-Stilbenyl-benzimidazole, basischen 1,2-Bis-(azoly)-äthylene, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)-urane, basischen 4,4'-Bis-(azoly)-stilbene, basischen 2-Phenyl-5-azoly-thiophene, basischen 4,4'-Distyryl-biphenyle, basischen 1,4-Distyryl-benzole, basischen 3'-disubstituierten Cumaren, 4,4'-Triaazinyl-amino-stilbene, basischen 2-Stilben-4-yl-naphthotriazole und basischen Triazoly- oder Pyrazolyl-stilbene, m die Anzahl basischer Aminogruppen in R₁, R₂ und R₃ unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet.

Die nicht patentierten Vertreter von B, sind wie folgt Z. bekannt: die 2-Furanyl-benzimidazole aus US-9 437 625; 3 631 168; 3 637 734; 3 900 419; 4 009 994; 4 018 789 und 4 146 725; DE-A 2 346 316; 2 807 008; 2 852 531 und 2 821 116, die 2-Azylol-benzimidazole aus US-A 4 083 953, die 2-Stilbenyl-benzimidazole aus US-A 3 193 916, basische 1,2-Bis-(azolyl)-äthylene aus US-A 2 808 407; 3 259 619; 3 169 980, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)-furan aus US-A 3 005 779, basische 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene aus US-A 3 583 984, basische 2-Phenyl-5-azolyl-thiophene aus US-A 3 264 315, basische 4,4'-Distriyl-biphenyle aus US-A 3 484 399, basische 1,4-Distriyl-benzole aus US-A 3 755 446, basische 3,7-disubstituierte Cumarine aus US-A 3 251 851; 3 271 412; 3 625 952; 3 663 560; 4 005 098; DE-A 1 919 181, basische Naphthalamide aus GB-A-962 019; 1 227 239; US-A 3 697 525; 3 625 947; 3 860 659; 3 941 791; 3 778 932; 4 075 221; DE-A 2 064 159; 2 507 459; 2 641 001, basische 4,4'-Bis-(triazinylamino)-stilbene aus DE-A 1 930 308; 2 060 085, basische 2-Stilbenyl-4,4'-naphtho-triazole aus DE-B 1 090 169 und basische 4,4'-Bis-(triazolyl)- und -(pyrazolyl)-stilbene aus US-A 3 824 263; 3 796 706.

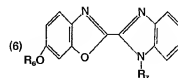
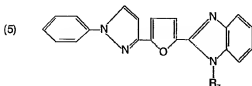
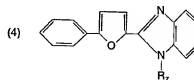
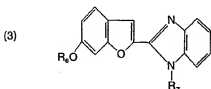
Die neuen kationischen Aufheller zeichnen sich gegenüber jenen der genannten Veröffentlichungen durch eine bei Raum- und höherer Temperatur stark verbesserte Löslichkeit in Wasser und in polaren organischen Lösungsmitteln aus. Diese verbesserte Löslichkeit ermöglicht die Herstellung von Aufhellern mit Konzentrationen bis zu 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 10 bis 50 Gewichtsprozent Aufhellersubstanz.

Die Anzahl basischer Aminogruppen beträgt vorzugsweise 1 oder 2. Es können aber auch noch weitere vorhanden sein.

Von Bedeutung sind kationische Aufheller der Formel



worin m_1 1 oder 2 bedeutet und R'_1 und R'_2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl und B_2 einen Aufheller der Formel



7

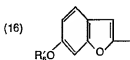
0 029 003

8

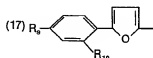


bedeuten.

Von besonderem Interesse sind
a) kationische Aufheller der Formel



oder

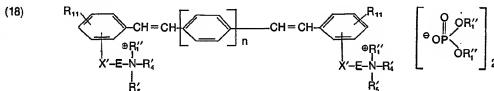


worin A einen Rest der Formel

wobei R', für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und R₂ und R₃, unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor oder Methyl stehen, R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkoxy-carbonylmethyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkoxyteil und R₄ Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Phenoxy-sulfonyl, Alkoxy-carbonyl mit insgesamt 2 bis 5 C-Atomen,

Carboxy-, $-\text{CONZ}'_1\text{Z}'_2$ oder $-\text{SO}_2\text{NZ}'_1\text{Z}'_2$, worin Z'_1 , für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-Atomen oder Benzyl und Z'_2 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder an, das sie gebunden sind, auch einen Morpholinring bilden können, bedeuten, sowie

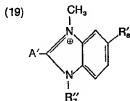
b) kationische Aufheller der Formel



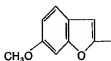
worin R', Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, X' Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung, -COO-, -CON(R'')- oder -SO₂N(R'')-, wobei X' vorzugsweise in 2- oder 3-Stellung ist, R'' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R', einen Piperazinrest, E unsubstituiertes oder durch eine OH-Gruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zusammen mit R' einen Piperazinrest oder zusammen mit R', und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-

Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R' und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R₁, Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

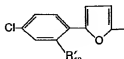
c) kationische Aufheller der Formel



worin A' einen Rest der Formel

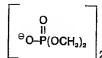


oder



5

d) kationische Aufheller der Formel



re-ester oder -nitrile wie Essigester, Essigsäurebutylester, Acetonitril oder Methoxypropionitril. Dabei wird z.B. bei Temperaturen von 60 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 170°C gearbeitet. Zuweilen ist es auch vorteilhaft, Wasser als Lösungsmittel zu verwenden.

Nach einem besonders vorteilhaften Verfahren arbeitet man in überschüssigem Alkylierungsmittel bei 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 170°C, wonach sich das Reaktionsprodukt oft entweder beim Abkühlen oder durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels, z.B. eines der vorangehend genannten Lösungsmittel, ausscheidet.

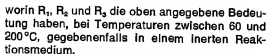
Da die erhaltenen kationischen Aufheller besonders gut wasserlöslich sind, kann man ein Reaktionsgemisch, das noch wasserlösliches, überschüssiges Phosphat der Formel (21) enthält, auch ohne Isolierung des Aufhellers mit Wasser verdünnen, um derart zu einer gebrauchsfertigen, konzentrierten Lösung zu gelangen. Solche konzentrierte Lösungen sind ebenfalls Teil der vorliegenden Erfindung. Rein wässrige Lösungen erhält man durch Lösen der isolierten kationischen Aufheller in der gewünschten Menge Wasser.

Zur Stabilisierung der wässrigen Lösungen gegen eine allfällige Phosphorsäureesterhydrolyse kann diesen noch eine pH-Puffersubstanz zugegeben werden wie z.B. Natriumacetat oder Natriumlactat. Eine gute Pufferwirkung erhält man auch durch Neutralisation der zunächst meist sauer reagierenden, überschüssigen Phosphat enthaltenden wässrigen Lösungen mit Alkalihydroxiden (z.B. Natriumhydroxid), -carbonaten oder -bicarbonaten, wasserlöslichen basischen Aminen oder Ammoniak.

Die zur Quaternierung verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (21) sind bekannt oder werden in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt.

Die vorstehend definierten neuen Verbindungen zeigen in gelbstem oder feinviolettem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufheilen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organische Materialien enthalten, verwendet werden.


Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verar-



Als Phosphate der Formel (21) kommen vorzugsweise in Betracht: Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Triisopropylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Dibutylmethylphosphat, Tribenzylphosphat, Diisopropylmethylphosphat, Triäthylphosphat, Tributylphosphat, Tris-(2-chloräthyl)-phosphat und Tris-(methoxyäthyl)-phosphat. Besonders bevorzugt ist Trimethylphosphat. Mit diesen Trialkylphosphaten können auch Basen von kationischen Farbstoffen quaterniert werden.

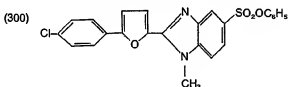
Als Reaktionsmedia in denen die Gleichnierung vorgenommen werden kann, eignen sich im allgemeinen alle inerten Lösungsmittel. Bevorzugt sind solche, die das Ausgangsprodukt lösen und aus denen sich das Endprodukt sofort ausscheidet. Beispielsweise seien genannt: Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthylen, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, ferner auch Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Alkaneole und offene oder cyclische Äther wie Methanol, Äthanol, Butanol, Dimethyläther, Äthylglykoly, Äthylenglykolkolmonomethyläther, Äthylenglykolkolmonomethyläther, Anisol oder Dioxan; Ketone wie Cyclohexanon oder Methyläthylketon; Fettsäureamide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Carbonsäure

Tabelle I

Formel No.	R ₆	R ₇	R ₈	UVλ _{max} in Polyacrylnitril (nm)
203	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ NHCH ₃	365
204	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	365
205	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ NH ₂	363
206	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ N  O	366
207	CH ₃	C ₂ H ₅	-SO ₂ NHC ₂ H ₅	362
208	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	-SO ₂ NH ₂	367
209	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	-SO ₂ NHCH ₂ CH=CH ₂	366
210	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-SO ₂ NH ₂	362
211	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	365
212	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	-SO ₂ NHCH ₂ C ₆ H ₅	367
213	CH ₃	C ₂ H ₅	-SO ₂ NH ₂	362
214	nC ₄ H ₉	CH ₃	-SO ₂ NHC ₂ H ₅	367
215	CH ₃	CH ₃	-COOH	364
216	CH ₃	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	364
217	CH ₃	C ₂ H ₅	-COOH	362
218	CH ₃	CH ₃	-CONHCH ₃	360
219	CH ₃	CH ₃	-COOCH ₃	364
220	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	-CONH ₂	365
221	CH ₃	CH ₃	-CN	370
222	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ OC ₂ H ₅	370
223	CH ₃	CH ₃	-SO ₂ C ₆ H ₅	369
224	CH ₃	CH ₃	-CF ₃	360
225	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	-CF ₃	364
226	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	H	361
227	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	-Cl	363
228	CH ₃	CH ₃	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	363
229	CH ₃	CH ₃ COOCH ₃	H	357 (in DMF)
230	CH ₃	CH ₂ CN	H	360
231	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	CH ₃	357

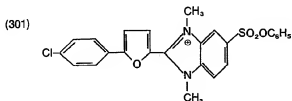
Beispiel 3

7,0 g der Verbindung der Formel

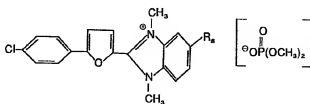


werden in 30 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten von einem schwachen Stickstoffstrom 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Während dem Abkühlen verdünnt man das dick ausgefallene Produkt mit 30 ml Methyläthylketon und nutsch es

bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Man erhält 7,0 g eines blassgelben, kristallinen Produktes der Formel

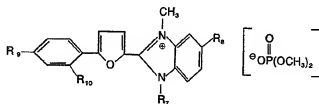


In analoger Weise erhält man die Verbindungen der Formeln



No.	R ₁	Smp.	Löslichkeit in H ₂ O bei Raumtemperatur
(302)	-SO ₂ CH ₃	270°C	17%
(303)	-CN	220°C	3,4%

In der oben beschriebenen Weise können auch die in Tabelle II aufgeführten Aufheller der Formel



hergestellt werden.

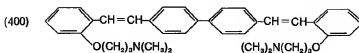
Tabelle II

Formel No.	R ₇	R ₁₀	R ₉	R ₈	UV _{max} in Polyacrylnitril (nm)
304	C ₆ H ₅	Cl	Cl	H	357
305	CH ₃	H	CH ₃	SO ₂ OC ₆ H ₅	357
306	CH ₃	H	COOC ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃	363
307	CH ₃	CH ₃	Cl	SO ₂ CH ₃	360
308	CH ₃	H	Cl	SO ₂ C ₆ H ₅	366
309	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	SO ₂ CH ₃	364
310	CH ₂ CH ₂ CN [†]	H	Cl	SO ₂ CH ₃	367
311	CH ₃	H	Cl	SO ₂ C ₆ H ₅	364
312	C ₂ H ₆	H	Cl	SO ₂ CH ₃	361
313	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	362
314	CH ₂ CN [†]	H	Cl	SO ₂ CH ₃	372
315	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	SO ₂ N(CH ₃) ₂	364
316	C ₄ H ₉	H	Cl	SO ₂ NH ₂	361
317	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	SO ₂ NHCH ₂ C ₆ H ₅	365
318	CH ₂ CH=CH ₂	H	Cl	SO ₂ NHCH ₂ CH=CH ₂	362
319	CH ₃	H	Cl	CONHCH ₃	362
320	CH ₃	H	Cl	COOCH ₃	363
321	CH ₃	H	Cl	COOH	363
322	CH ₂ C ₆ H ₅	H	Cl	CONH ₂	363

¹ Isomerenmischung (R₂ und CH₃ vertauscht)

Beispiel 4

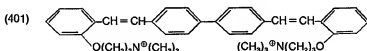
5,6 g der Verbindung der Formel



werden in 30 ml Trimethylphosphat unter Rühren während 60 Minuten auf 100°C erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Nach dieser Zeit ist eine Probe davon klar löslich in Wasser. Man verdünnt mit 30 ml Methyläthylketon, lässt

10

abkühlen, saugt ab und wäscht den Rückstand wiederholt mit Methyläthylketon. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man 7,2 g der Verbindung der Formel

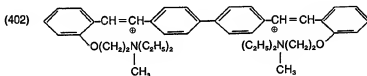


in annähernd farblosen Kristallen vom Smp. 270°C (Zers.).

Dieses Produkt ist in Wasser bei Raumtemperatur in einer Konzentration von etwa 40% klar lös-

lich verglichen mit 11% für das entsprechende Methosulfat.

In analoger Weise erhält man die Verbindung der Formel

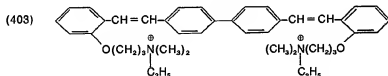


vom Smp. 190°C, die etwa 3 1/2 Mol Kristallwasser enthält. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt mindestens 50%, diejenige des entsprechenden Methosulfates 16%.

Erhitzt man die Verbindung der Formel (400)

35

anstatt mit Trimethylphosphat mit Triäthylphosphat bei 150°C und arbeitet ansonsten wie beschrieben, so erhält man 6,5 g der Verbindung der Formel



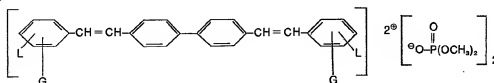
welche aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert werden kann und 1 1/2 Mol Kristallwasser enthält (Smp. ca. 153°C). Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt etwa 40%.

50

In ähnlicher Weise wie in den vorangehenden Beispielen beschrieben, werden die in Tabelle III aufgeführten Aufteiler der Formel

(404)

55

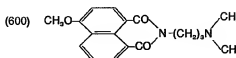


hergestellt.

65

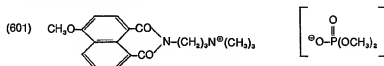
12

Beispiel 6
6,25 g der Verbindung der Formel



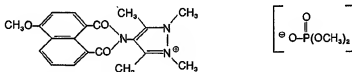
werden in 5,6 g Trimethylphosphat unter Rühren 5 Minuten auf 80 °C erwärmt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser und das Reaktionsprodukt fällt dick aus. Man verdünnt mit 50 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen und filtriert. Der

an der Luft zerfließliche Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und sofort im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Man erhält 8,8 g der Verbindung der Formel



von Smp. 188 °C. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt bei Raumtemperatur über 60% verglichen mit 44% mit dem entsprechenden Salz der Phosphorsäure.

In ähnlicher Weise wie in den vorangehenden Beispielen erwähnt, erhält man die Verbindung der Formel



welche ohne Isolierung nach Verdünnen mit Wasser verwendet wird (UV_{max} 365 nm in DMF).

oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

Beispiel 7

Ein Polyacrylnitril-Gewebe (Orlon®75) wird auf einem Färbearrnat bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit einem wässrigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301), (302), (303), (402), (403), (406), (501) oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 35 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol und 1,5 ml/l Ameisensäure 85% enthält, behandelt.

Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

40–97 °C/30 Minuten

97 °C/30 Minuten

97–40 °C/15 Minuten.

Anschliessend wird das Polyacrylnitril-Gewebe während 30 Sekunden in fließendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe weist einen guten Aufhellereffekt auf.

Beispiel 8

Ein modifiziertes Polyacrylnitrilgewebe (Courtel®) wird auf einem Färbearrnat bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit einem wässrigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301) bis (303), (401), (402), (403), (406), (501)

35

40

45

50

55

60

65

1 g/l Oxalsäure
0,25 g/l eines Polyphosphates als Komplexbildner und

0,125 g/l Natriummetabisulfit

enthält, behandelt. Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

40–97 °C/30 Minuten

97 °C/30 Minuten

97–40 °C/15 Minuten.

Anschliessend wird das Polyacrylnitril-Gewebe während 30 Sekunden in fließendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe weist einen guten Aufhellereffekt auf.

Beispiel 9

Frisch ausgesponnenes, verstrecktes Polyacrylnitril-Nasskabel (entsprechend 3,0 Trockengewicht) wird noch feucht bei 45 °C für 4 Sekunden in 100 ml einer wässrigen Flotte getaucht, die 0,0005% eines Aufhellers der Formel (101), (301), (401), (406) oder (501) enthält und mit konzentrierter Oxalsäurelösung auf pH 4 eingestellt worden ist. Anschliessend spült man das Nasskabel kurz mit Wasser und trocknet bei 90 bis 100 °C. Man erhält auf diese Weise eine gut aufgehellte Polyacrylnitrilfaser.

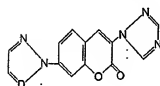
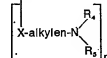
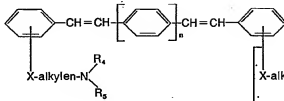
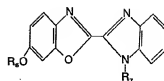
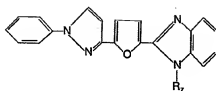
Die Ausfärbung kann z.B. auch bei pH 6 (eingestellt durch Zugabe von Natriumacetat) erfolgen. Erhöhte Temperatur der Färbeflotte, z.B. auf 40 °C, erhöht die Ausziehgeschwindigkeit.

Höhere Weissseffekte werden durch Erhöhen der Aufhellerkonzentration, z.B. auf 0,005%, erzielt.

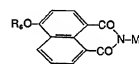
29

0 029 003

30



oder



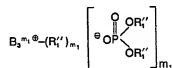
worin M Alkylen-N(R₄)(R₅), Pyrazolyl oder Pyridinyl, R₄ und R₅ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder R₄ und R₅ zusammen mit dem N-Atom auch einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, R₆ und R₇ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, D Stickstoff oder die CH-Gruppe, X ein nicht-chromophores Brückenglied oder die direkte Bindung, n die Zahl 1

25

oder 2 und p die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Benzol- und die heterocyclischen Ringe auch nicht-chromophor substituiert sein können.

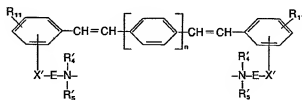
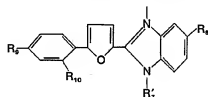
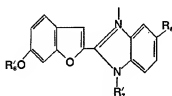
3. Kationische Aufheller gemäss Anspruch 2 der Formel

30

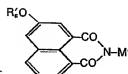


35

worin m₁, 1 oder 2 und R'₁, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und B₃ einen Aufhellerrest der Formel



oder



Clc1ccc(cc1C2=CC=CC=O2)R'10

7. Kationische Aufteiler gemäss Anspruch 5 der Formel

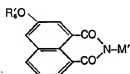

$$B_1^{m\oplus}-(R_1)_m \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OR}_2 \\ \searrow \text{OR}_3 \end{array} \end{array} \right]_m$$

Claims

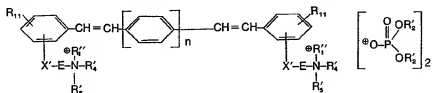
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OR}_2 \quad \text{OR}_3 \end{array}$$

wherein B₁ is a fluorescent whitening agent belonging to the group of the 2-furanylbenzimidazoles, 2-azolybenzimidazoles, 2-stilbenylbenzimidazoles, basic 1,2-bis-(azoly)ethylenes, 2,5-(benzimidazolyl)furanes, basic 4,4'-bis-(azoly)-stilbenes, basic 2-phenyl-5-azoly-thiophenes, basic 4,4'-distyrylbiphenyls, basic 1,4-distyrylbenze-

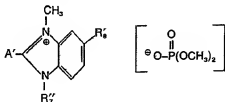
19



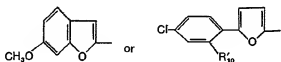
5. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 3 of the formula



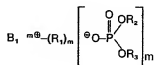
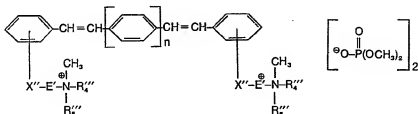
6. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 4 of the formula



wherein A' is a radical of the formula



7. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 5 of the formula



as defined in claim 1, wherein B₁, R₁, R₂, R₃ and

m are as defined in claim 1, which process comprises quaternising a fluorescent whitening agent B₁ with at least stoichiometric amounts m of a phosphate of the formula



wherein R₁, R₂ and R₃ are as defined above, in the temperature range from 60° to 200 °C.

9. A process for whitening organic material, which comprises incorporating in said material or applying thereto a compound as defined in any one of claims 1 to 7.

10. A process according to claim 9, wherein the organic material is polyacrylonitrile, polyamide and cellulose.

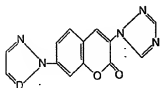
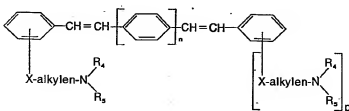
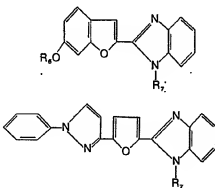
11. A process according to claim 10, which comprises whitening polyacrylonitrile fibres in the gel state.

12. A concentrated aqueous solution having a content of 1 to 60% by weight, based on the weight of said solution, of a cationic fluorescent whitening agent as defined in any one of claims 1 to 7, and, optionally, an excess of a water-soluble trialkyl- or trialkenylphosphate.

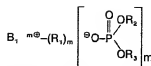
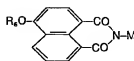
13. A concentrated aqueous solution according to claim 12, which additionally contains a buffer.

Revendications

1. Agents de blanchiment optique cationiques de formule:

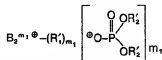


ou



dans laquelle B₁ est un azurant optique appartenant au groupe des 2-furanyl-benzimidazoles, 2-azoly-benzimidazoles, 2-stilbényl-benzimidazoles, 1,2-bis-(azoly)-éthylènes basiques, 2,5-bis-(benzimidazoly)-furannes, 4,4'-bis-(azoly)-stilbènes basiques, 2-phényl-5-azoly-thiophènes basiques, 4,4'-distyrylbiphényles basiques, 1,4-distyryl-benzènes basiques, coumarines basiques disubstitués en 3,7, naphthalimides basiques, 4,4'-triazinylamino-stilbènes basiques, 2-stilbén-4-yl-naphtriazoles basiques et triazoly- ou pyrazoly-stilbènes basiques; m est le nombre de groupes amino basiques, et R₁, R₂ et R₃ sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, non substitués ou portant un substituant non-chromophore ou bien des groupes alcényles ayant 2 à 4 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore.

2. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 1, de formule:

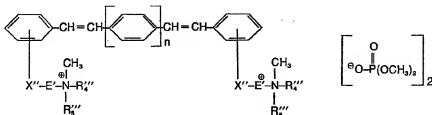


dans laquelle m₁ vaut 1 ou 2, et R'₁ et R'₂ sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes benzyle, et B₂ est un azurant de formules:

23

et R'₁₀ est un atome d'hydrogène, de chlore ou le groupe méthyle.

7. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 5, ayant la formule:



dans laquelle X'' est un atome d'oxygène, la liaison directe, $\text{-SO}_2\text{NH-}$ ou -CONH- sur les positions 2 ou 3; E' est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone; R'', et R''', sont des groupes alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, ou bien forment ensemble un reste pyrrolidine, piperidine ou morpholine, et n est le nombre 1 ou 2.

8. Procédé pour la préparation d'agents de blanchiment optique cationiques ayant la formule définie dans la revendication 1:

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont les significations données ci-dessus, à des températures comprises entre 60 et 200 °C.

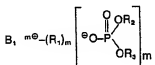
9. Procédé pour le blanchiment optique de matières organiques, caractérisé par le fait qu'on incorpore à ces matières ou qu'on dépose sur leur surface des composés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10. Procédé selon la revendication 9, pour le blanchiment optique de polyacrylonitrile, de polyamide et de cellulose.

11. Procédé selon la revendication 10, pour le blanchiment optique de fibres en polyacrylonitrile à l'état de gel.

30 12. Solution aqueuse concentrée d'agents de
blanchiment optique ayant une teneur pondérale
de 1 à 60% par rapport au poids de la solution,
d'un agent de blanchiment optique cationique tel
35 que défini dans l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 7 et contenant éventuellement un excès
de trialkylphosphate ou de trialcénylphosphate
dissous dans l'eau.

40 13. Solution aqueuse concentrée d'agents de blanchiment optique selon la revendication 12, qui contient encore un tampon.



dans laquelle B_1 , R_1 , R_2 , R_3 et m ont les significations données dans la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on quaternise un azurant B_1 avec une quantité au moins stoechiométrique m d'un phosphate avant la formule:

